

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-113053

(43)Date of publication of application : 02.05.1995

(51)Int.Cl.

C09D 1/00

C09C 1/36

C09D 1/02

(21)Application number : 05-284365

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1993

(72)Inventor : ISHIDA KUNITERU

FUKUMOTO HIROSHI

TERABE ATSUKI

(54) TITANIUM DIOXIDE FOR INORGANIC COATING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titanium dioxide capable of providing an inorganic coating excellent in long-term suspension stability, nonflammability, weathering resistance and stain resistance because of being chemically stable even in strong alkali solution by coating the surface of particles with SiO₂ and Al₂O₃.

CONSTITUTION: This titanium dioxide consists of particles, having 0.2-0.3 μm average particle diameter, whose surface is coated with SiO₂ and Al₂O₃. This titanium dioxide is obtained by suspending titanium dioxide powder having 0.2-0.3 μm average particle diameter in water, adding a silicic acid salt such as sodium silicate to the suspension so as to gradually control pH to ≤6 at 40-100° C over 20-360min and precipitating silicon on the surface of titanium dioxide, successively adding an Al salt such as sodium aluminate, controlling pH and precipitating aluminum onto the surface of the titanium dioxide. Furthermore, as the titanium dioxide, a rutile type titanium dioxide is preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-113053

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 1/00	P C J			
C 0 9 C 1/36	P A V			
C 0 9 D 1/02	P C L			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-284365	(71) 出願人	000174541 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月18日	(72) 発明者	石田 邦輝 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地 堺化学工業株式会社小名浜事業所内
		(72) 発明者	福本 寛 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地 堺化学工業株式会社小名浜事業所内
		(72) 発明者	寺部 敦樹 福島県いわき市泉町下川字田宿110番地 堺化学工業株式会社小名浜事業所内
		(74) 代理人	弁理士 安富 康男

(54) 【発明の名称】 無機質塗料用二酸化チタン及び製造方法

(57) 【要約】

【目的】 長期にわたって懸濁安定性に優れた無機質塗料を得るため、化学的に安定な二酸化チタン顔料を提供する。

【構成】 平均粒子径が0.20~0.30 μ mであり、粒子表面がSiO₂及びAl₂O₃で被覆されてなる無機質塗料用二酸化チタン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が0.20~0.30 μm であり、粒子表面が SiO_2 及び Al_2O_3 で被覆されていることを特徴とする無機質塗料用二酸化チタン。

【請求項2】 平均粒子径が0.20~0.30 μm である二酸化チタン粉末を水に懸濁させた後、珪酸塩を加え、40~100℃で、20~360分かけてpH6以下まで徐々に調整して上記二酸化チタンの表面に珪素を沈殿させ、その後、アルミニウム塩を加え、pHを調整して上記二酸化チタンの表面にアルミニウムを沈殿させることを特徴とする請求項1記載の無機質塗料用二酸化チタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高度な防災性と長期にわたる耐食性が要求される地下構築物、高層ビル等の内外装塗装材料として必要な不燃性、耐候性及び耐汚染性に優れた無機質塗料の顔料として好適な二酸化チタンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、防災性や耐食性の付与を目的とした基材の塗装には有機塗料が広く用いられていたが、有機塗料は可燃性であるため火災予防の見地から高熱に晒される可能性のある環境下での使用に大きな問題があった。そこで、二酸化チタン等の顔料に、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム等のアルカリ金属珪酸塩を主成分とするバインダーを配合して不燃性としたいわゆる無機質塗料が提案され、これらは、高層ビル等の人の密集する巨大建築物、地下街、地下鉄、地下道、自動車トンネル等の地下構築物等の高度の防災性と恒久的な耐食性が要求される場所での内外装塗装材料として活用されている。

【0003】無機質塗料に関する技術は、多くが提案されており、例えば、特開昭49-96016号公報、特開昭49-97018号公報、特開昭50-10326号公報、特開昭50-2699号公報、特開昭50-2698号公報、特開昭50-60521号公報、特開昭50-98931号公報、特開昭50-115229号公報、特開昭50-126031号公報、特開昭50-127931号公報、特開昭50-127932号公報、特開昭50-107025号公報、特開昭50-107022号公報、特開昭50-107021号公報、特開昭50-151221号公報、特開昭51-1400号公報、特開昭53-24326号公報、特開昭54-148821号公報、特開昭58-95685号公報、特開昭61-103963号公報、米国特許第4753829号等が挙げられる。

【0004】これら無機質塗料の改良は、その特徴でもある高度の防災性と恒久的な耐食性の完璧性を期すところにあり、例えば、特開昭54-148821号公報には、水溶性珪酸塩化合物、変性水溶性珪酸塩化合物又は

コロイダルシリカ等を主成分とするバインダーと硬化剤と微粒子状酸化チタン顔料とからなる無機質塗料が開示されている。

【0005】ところで、無機質塗料に用いられる着色剤のうち白色顔料としては、高い屈折率を有し隠蔽力及び着色性に優れた二酸化チタンが一般に用いられている。二酸化チタンは、本来有する優れた隠蔽力及び着色力を分散媒体中で最大限に発揮させるため、通常、アルミニウム又は珪素とアルミニウムの酸化物若しくは水酸化物で表面を被覆することにより、媒体への濡れ性や顔料としての耐候性及び耐熱性を増強することが行われている。これらのうち、無機質塗料用顔料としては、珪素及びアルミニウムの酸化物又は水酸化物で表面を被覆した二酸化チタンが、最も懸濁安定性に優れており、実用化されている。

【0006】しかしながら、従来のものは、数日程度の懸濁安定性は有するものの、数週間から数カ月又は数年の長期にわたる懸濁安定性は不充分であった。顔料の懸濁安定性は、保存性能に直接影響するほか、塗装後の塗膜の隠蔽性にも影響する。このため、従来のものは、塗装仕上がり外観が不均一となり易く、仕上がりむらが生じ易い欠点があった。

【0007】無機質塗料としての防災性を強化する目的で配合する珪酸カリウム、珪酸ナトリウム等のアルカリ金属珪酸塩を主成分とするバインダーは、pH11~14の非常に強いアルカリ性を有している。このため、上記のように珪素及びアルミニウムの酸化物又は水酸化物で二酸化チタンの表面を被覆をしたとしても、従来の方法による被覆では、この被覆物が溶出して破壊され、結局、顔料凝集が生じて、懸濁安定性を阻害し、保存性能劣化と仕上がりむらを発生することとなっていた。従って、顔料である二酸化チタンの表面をより緻密に均一に被覆する必要があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記に鑑み、本発明は、長期にわたって懸濁安定性に優れた無機質塗料を得るため、強いアルカリ性溶液中においても化学的に安定な二酸化チタン顔料を得ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、無機質塗料用二酸化チタンの平均粒子径を0.20~0.30 μm に限定し、粒子表面を SiO_2 及び Al_2O_3 で被覆するところにある。更に、本発明の第二の要旨は、上記無機質塗料用二酸化チタンを製造するにあたって、平均粒子径が0.20~0.30 μm である二酸化チタン粉末を水に懸濁させた後、珪酸塩を加え、40~100℃で、20~360分かけてpH6以下まで徐々に調整して表面に珪素を沈殿させ、その後、アルミニウム塩を加え、pHを調整して表面にアルミニウムを沈殿させる

【0010】本発明で使用される二酸化チタンは、結晶型がルチル型であるものがよい。ルチル型二酸化チタンは、白色顔料中で最も高い屈折率を持ち隠蔽力及び着色性に優れている。

【0011】上記二酸化チタンの平均粒子径は、0.20~0.30 μ mであり、より好ましくは0.23~0.29 μ mである。上記の平均粒子径は、顔料粉体の一次粒子の電子顕微鏡写真の定方向径の算術平均より求めることができる(フェレ径)。平均粒子径が0.20 μ m未満であるか0.30 μ mを超える場合には、塗膜の隠蔽力又は白色度が低下するので、上記範囲に限定される。

【0012】本発明で使用される二酸化チタンの粒度分布は、水系懸濁液での自然沈降を比重天秤法で測定して得た粒度分布において、0.60 μ m以上の粗粒子が、重量百分率で7.0重量%以下であることが好ましく、より好ましくは6.0重量%以下である。二酸化チタンの粒度分布は、粉砕及び分級により調整することができる。0.60 μ m以上の粗粒子が7.0重量%を超えると懸濁安定性が低下するので好ましくない。上記粒度分布は、例えば、島津製作所社製島津自動粒度測定器SA-2型により測定することができる。

【0013】本発明で使用される二酸化チタン粒子は、まず最初に珪素の酸化物又は水酸化物で高密度に被覆し化学的に安定な表面被覆層を形成させる。二酸化チタンの水系懸濁液に珪酸ナトリウム等の珪酸塩の水溶液を加え、40~100℃で、20~360分かけて、pH6以下まで徐々にpHを下げて沈殿させる。より好ましくは、60~90℃で、60~360分かけて、pH5以下まで徐々にpHを下げて沈殿させる。

【0014】上記により、二酸化チタン粒子の表面には、珪素をSiO₂として二酸化チタンに対して1.0~10.0重量%沈殿させるのがよく、より好ましくは、2.0~8.0重量%沈殿させる。上記において、温度を40℃未満とするか、沈殿時間を20分未満とすると、Si(OH)₄又はSiO(OH)₂で表される珪素の水酸化物の、[-SiO-]_n(nは重合度を表す。)で表されるシロキサン結合による脱水縮合が不十分となるため、化学的に安定で高密度な表面被覆層を得ることができず、本発明の目的に適さない。温度が100℃を超えるか又は沈殿時間を360分を超える時間としても、上記の脱水縮合はこれ以上ほとんど進行しないので条件として無意味で不経済である。従って、温度と時間は上記範囲に限定される。また、所定量の珪素の酸化物又は水酸化物を完全に沈殿させるためには、pHを6以下まで下げる必要がある。

【0015】本発明の目的とする長期懸濁安定性を取得するためには、SiO₂として二酸化チタンに対して1.0重量%以上が表面被覆される必要がある。SiO₂として10.0重量%を超えて表面被覆されると、二

酸化チタン含有量が不足するため塗膜の隠蔽力又は白色度が低下する。従って、珪素の被覆量は、SiO₂として二酸化チタンに対し1.0~10.0重量%の範囲がよい。

【0016】本発明においては、上記処理によって二酸化チタン粒子上に形成された珪素による被覆の上に、更に、アルミニウムの酸化物又は水酸化物を沈殿させて高密度の被覆を行わせる。このため、珪素で被覆された二酸化チタン粒子懸濁液に、アルミニウムの塩化物、硝酸塩、硫酸塩又はアルミン酸ナトリウム等のアルミニウム塩の溶液を加え、酸性溶液又は塩基性溶液でpHを調整して中和沈殿させる。

【0017】酸性溶液としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等が、また、塩基性溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。この方法により、Al₂O₃として二酸化チタンに対して0.5~5.0重量%の量を沈殿させる。より好ましくは、1.0~5.0重量%沈殿させる。沈殿量が0.5重量%未満であると顔料粉体としての経時凝集性を抑えることができず、5.0重量%を超えると、二酸化チタンの含有量が不足するため、塗膜の隠蔽力又は白色度が低下するので、上記範囲がよい。

【0018】上記によりSiO₂とAl₂O₃とにより被覆された二酸化チタンの窒素吸着BET法による顔料粉体の比表面積は、10~25m²/gの範囲にある。

【0019】本発明の二酸化チタンを顔料とし、上述の公報等に記載されているバインダー、リン酸、又はアルミニウム、亜鉛、マグネシウム等金属のリン酸塩若しくは酸化物等の硬化剤等を加えて無機質塗料を製造することができる。バインダーとして、例えば、一般式がM₂O \cdot xSiO₂ \cdot yH₂Oで表される水ガラス、珪酸ナトリウムや珪酸カリウム等のアルカリ金属珪酸塩等が挙げられる。式中、Mは、周期律表第IA族に属するアルカリ金属を表し、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。xは正の整数を表し、好ましくは1~5程度であるが、特に限定されるものではない。yは0又は正の整数を表し、特に限定されるものではなく、最終的に得られるバインダーに適切な粘性を付与する範囲、又はバインダーを取扱う上で支障がない範囲であればよい。

【0020】本発明の二酸化チタンの配合量は、例えば、JIS-K-1408珪酸ナトリウム3号100重量部に対して本発明の二酸化チタンを10~20重量部程度で充分である。

【0021】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明する。

比較例1

一次粒子の平均粒子径が0.25 μ mで、表面被覆層を有しないルチル型二酸化チタン顔料100gを固形分と

5

して28重量%の珪酸カリウム水溶液1kgにディスパーにて30分間混合して無機質塗料組成物を得た。用いた二酸化チタン顔料粉体の窒素吸着BET法による顔料粉体の比表面積は $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた無機質塗料組成物は静置3時間後二酸化チタン顔料が完全に沈降し、この無機質塗料組成物をガラス板に流し塗り 400°C で30分間加熱硬化させた膜厚 $100 \mu\text{m}$ の塗膜を目視観察したところ、二酸化チタン顔料の明らかな凝集が確認され、塗膜は透けて見えた。

【0022】比較例2

一次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ で、表面被覆層を有しないルチル型二酸化チタン顔料30kgを水に懸濁させ100Lとし、サンドミルで6分間湿式粉碎して得られた懸濁液を十分に攪拌しながら 60°C に加熱して、 Al_2O_3 として 250 g/L のアルミン酸ナトリウム水溶液3.6Lを加えて20分間攪拌し、 H_2SO_4 として 300 g/L の希硫酸を用いて10分間でpH7に中和し、更に60分間攪拌し、 30°C に冷却し、濾過洗浄して 110°C で乾燥した後、スチームミルで乾式粉碎した。得られたもの100gを固形分として28重量%の珪酸カリウム水溶液1kgにディスパーにて30分間混合して無機質塗料組成物を得た。用いた二酸化チタン顔料粉体の窒素吸着BET法による顔料粉体の比表面積は $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた無機質塗料組成物は静置1日後二酸化チタン顔料が完全に沈降し、この無機質塗料組成物をガラス板に流し塗り 400°C で30分間加熱硬化させた膜厚 $100 \mu\text{m}$ の塗膜を目視観察したところ、二酸化チタン顔料がやや凝集ぎみであるのが確認され、塗膜は透けて見えた。

【0023】比較例3

一次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ で、表面被覆層を有しないルチル型二酸化チタン顔料30kgを水に懸濁させ100Lとし、サンドミルで6分間湿式粉碎して得られた懸濁液を十分に攪拌しながら 60°C に加熱して、 SiO_2 として 100 g/L の珪酸ナトリウム水溶液15Lを加えて20分間攪拌し、 Al_2O_3 として 250 g/L のアルミン酸ナトリウム水溶液3.6Lを加えて20分間攪拌し、 H_2SO_4 として 300 g/L の希硫酸を用いて10分間でpH7に中和し、更に60分間攪拌し、 30°C に冷却し、濾過洗浄して 110°C で乾燥した後、スチームミルで乾式粉碎した。得られたもの10

6

0gを固形分として28重量%の珪酸カリウム水溶液1kgにディスパーにて30分間混合して無機質塗料組成物を得た。用いた二酸化チタン顔料粉体の窒素吸着BET法による顔料粉体の比表面積は $35.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた無機質塗料組成物は静置7日後二酸化チタン顔料が完全に沈降し、この無機質塗料組成物をガラス板に流し塗り 400°C で30分間加熱硬化させた膜厚 $100 \mu\text{m}$ の塗膜を目視観察したところ、二酸化チタン顔料の凝集はほとんど確認できず、塗膜はやや透けて見えた。

【0024】実施例1

一次粒子の平均粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ で、表面被覆層を有しないルチル型二酸化チタン顔料30kgを水に懸濁させ100Lとし、サンドミルで60分間湿式粉碎して得られた懸濁液を十分に攪拌しながら 60°C に加熱して、 SiO_2 として 100 g/L の珪酸ナトリウム水溶液15Lを加え、 H_2SO_4 として 300 g/L の希硫酸を用いて240分間でpH3に中和し、更に60分間攪拌し、 30°C に冷却し、 NaOH として 300 g/L の希水酸化ナトリウム水溶液でpH9とし、 Al_2O_3 として 250 g/L のアルミン酸ナトリウム水溶液3.6Lを、希硫酸を同時に添加してpH9を保ちながら180分間かけて加え、60分間攪拌し、希硫酸を用いて10分間でpH7とし、更に60分間攪拌し、濾過洗浄して 110°C で乾燥した後、スチームミルで乾式粉碎した。得られたもの100gを固形分として28重量%の珪酸カリウム水溶液1kgにディスパーにて30分間混合して無機質塗料組成物を得た。

【0025】用いた二酸化チタン顔料粉体の窒素吸着BET法による顔料粉体の比表面積は $23.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた無機質塗料組成物は静置14日後でも懸濁安定性が保たれており、この無機質塗料組成物をガラス板に流し塗り 400°C で30分間加熱硬化させた膜厚 $100 \mu\text{m}$ の塗膜を目視観察したところ、二酸化チタン顔料の凝集は全く確認できず、塗膜は最も透けて見えなかった。

【0026】

【発明の効果】本発明により、顔料としての二酸化チタンに化学的に安定な表面被覆層を形成させることができるようになり、長期にわたって懸濁安定性に優れた無機質塗料を提供することができるようになった。